

DERWENT-ACC-NO: 2000-485263

DERWENT-WEEK: 200053

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic elastomer composition, useful for producing injection molded or extruded products, includes polyester block copolymer and thermoplastic polyurethane elastomer

PATENT-ASSIGNEE: DU PONT TORAY CO LTD[DUPO]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0347917 (November 20, 1998)

PATENT-FAMILY: PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000154310 A 067/02	June 6, 2000	N/A	011	C08L

APPLICATION-DATA: PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000154310A	N/A	1998JP-0347917	November 20, 1998

INT-CL (IPC): C08L067/02, C08L075/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000154310A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Thermoplastic elastomer composition includes polyester block copolymer and thermoplastic polyurethane elastomer.

DETAILED DESCRIPTION - Thermoplastic elastomer composition includes 5 to 95 wt. parts of (X) a polyester block copolymer between (A) a high melting point crystalline polymer segment composed mainly of a crystalline aromatic polyester unit and (B) a low melting point crystalline polymer segment composed mainly of a crystalline aliphatic polyester unit and/or an aliphatic polyester unit, and 95 to 5 wt. parts of (Y) a thermoplastic polyurethane elastomer obtained from (C) a polyester polyol of (a) a branched saturated aliphatic diol having a formula (I), (b) a straight saturated aliphatic diol having a formula (II) and (c) a dicarboxylic acid or its ester-forming derivative, (d) an organic diisocyanate compound and (e) a chain-prolonging agent.

R1 = methyl group or ethyl group;

R2 = hydrogen atom or 1-4C hydrocarbon group;

m, n = integer of 1 to 6.

p = integer of 1 to 12.

USE - The thermoplastic elastomer composition is used for producing various packings, key pads, boots, grips, wire coatings, hoses, tubes, etc.

ADVANTAGE - The thermoplastic elastomer composition affords softness, high strength, and excellent bending fatigue resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION USEFUL PRODUCE INJECTION
EXTRUDE PRODUCT POLYESTER BLOCK COPOLYMER THERMOPLASTIC
POLYURETHANE ELASTOMER

DERWENT-CLASS: A23 A25 A85 A88

CPI-CODES: A05-E01A2; A05-G02; A07-A03A; A07-A03C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D10*R D18*R ; H0135 H0124 ; P1978*R P0839 D01 D50 D63 F41
; H0044*R H0011 ; H0022 H0011 ; S9999 S1661 ; S9999 S1434

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; Q9999 Q8731 Q8719 ; Q9999 Q7089 Q7056 ; Q9999
Q9449 Q8173 ; Q9999 Q8366*R ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q7352 Q7330
; Q9999 Q7498 Q7330 ; N9999 N6439 ; N9999 N5970*R ; N9999 N6484*R
N6440 ; B9999 B3623 B3554 ; B9999 B3805 B3747 ; K9745*R ; B9999
B3827 B3747 ; B9999 B4091*R B3838 B3747 ; B9999 B3918 B3838 B3747
; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; K9416

Polymer Index [1.3]

018 ; B9999 B4795 B4773 B4740 ; B9999 B5607 B5572

Polymer Index [2.1]

018 ; G1854*R G1843 D01 F73 ; G1343*R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35
E00 ; G1025*R G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D50 D84 D85 D86 D87 D88
D89 D90 D91 D92 D93 D94 ; G1025*R G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D50
D81 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 ; H0135 H0124 ;
P0931*R P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63 ; L9999 L2528
L2506 ; L9999 L2824 ; H0033 H0011 ; S9999 S1661 ; S9999 S1434

Polymer Index [2.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; Q9999 Q8731 Q8719 ; Q9999 Q7089 Q7056 ; Q9999
Q9449 Q8173 ; Q9999 Q8366*R ; Q9999 Q7114*R ; Q9999 Q7352 Q7330
; Q9999 Q7498 Q7330 ; N9999 N6439 ; N9999 N5970*R ; N9999 N6484*R
N6440 ; B9999 B3623 B3554 ; B9999 B3805 B3747 ; K9745*R ; B9999
B3827 B3747 ; B9999 B4091*R B3838 B3747 ; B9999 B3918 B3838 B3747
; B9999 B4046 B3930 B3838 B3747 ; K9416

Polymer Index [2.3]

018 ; C999 C179 ; C999 C306

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-146196

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154310

(P2000-154310A)

(43)公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
75/04		75/04	

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平10-347917	(71)出願人	000219266 東レ・デュボン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
(22)出願日	平成10年11月20日(1998.11.20)	(72)発明者	古田 洋子 愛知県名古屋市本星崎町字北3804番地の19 東レ・デュボン株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	秋葉 和輝 愛知県名古屋市本星崎町字北3804番地の19 東レ・デュボン株式会社名古屋事業場内
		(74)代理人	100097261 弁理士 香川 幹雄
		Fターム(参考)	4J002 CF10W CF17W CK03X FD010 FD070 FD080 FD090 FD200 FD330

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマ組成物

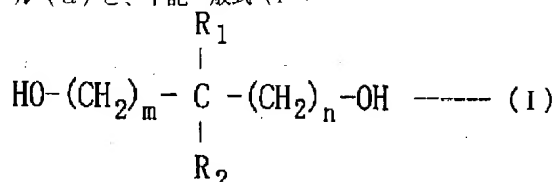
(57)【要約】

【課題】 柔軟で強度が高く、耐屈曲疲労性に優れ、射出成形や押出成形をはじめカレンダー加工などにも適した熱可塑性エラストマ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント(A)と、主として脂肪族ポリエステル単位および／または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント(B)とを主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体(X)5～95重量部、および特定の分枝飽和脂肪族ジオール(a)と、特定の直鎖飽和脂肪族ジオール(b)と、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)とからなるポリエステルポリオール(C)と、有機ジイソシアネート化合物(c)と、鎖伸長剤(d)とから得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)95～5重量部を配合してなることを特徴とする。

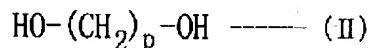
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント(A)と、主として脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント(B)とを主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体(X) 5〜95重量部、および下記一般式(I)で表される分枝飽和脂肪族ジオール(a)と、下記一般式(I)*



(上記式(I)において、R₁はメチル基またはエチル基を示し、R₂は水素原子または炭素数1〜4の炭化水素基を示す。また、mとnは1〜6の整数を示す。)

【化2】



(上記式(II)において、pは2〜12の整数を示す。)

【請求項2】 前記ポリエステルブロック共重合体(X) 20〜80重量部、および前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y) 80〜20重量部を配合してなる請求項1に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項3】 前記ポリエステルブロック共重合体(X)の構成成分である高融点結晶性重合体セグメント(A)が、ポリブチレンテレフタレート単位からなる請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項4】 前記ポリエステルブロック共重合体(X)の構成成分である低融点重合体セグメント(B)が、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位からなる請求項1〜3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項5】 前記ポリエステルブロック共重合体(X)における低融点重合体セグメント(B)の共重合量が40〜85重量%である請求項1〜4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項6】 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)におけるポリエステルポリオール(C)が、1分子中に水酸基を3個以上有する低分子量ポリオールから誘導される単位を含有する請求項1〜5のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項7】 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分である前記一般式(I)で表される分枝飽和脂肪族ジオール(a)が、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールまたは2-メチル-1, 8-オクタンジオールである請求項1〜6のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

*I)で表される直鎖飽和脂肪族ジオール(b)と、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)とからなるポリエステルポリオール(C)と、有機ジイソシアネート化合物(d)と、鎖伸長剤(e)とから得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y) 95〜5重量部を配合してなる熱可塑性エラストマ組成物。

【化1】

※【請求項8】 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分である前記一般式(II)で表される直鎖飽和脂肪族ジオール(b)が、1, 4-ブタンジオールまたは1, 9-ノナンジオールである請求項1〜7のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

20 【請求項9】 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分であるジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)が、アジピン酸またはそのエステル形成性誘導体および/またはイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体である請求項1〜8のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

30 【請求項10】 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)における有機ジイソシアネート化合物(d)が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項1〜9のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【請求項11】 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)における鎖伸長剤(e)が、1, 4-ブタンジオールである請求項1〜10のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟で強度が高く、耐屈曲疲労性に優れ、射出成形や押出成形をはじめカレンダー加工などにも適した熱可塑性エラストマ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレート単位のような結晶性芳香族ポリエステル単位をハードセグメントとし、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールのような脂肪族ポリエーテル単位および/またはポリラク톤のような脂肪族ポリエステル単位をソフトセグメントとするポリエステルブロック共重合体は、機械的強度が高く、また耐衝撃性、弾性回復性、柔軟性などのゴムの性質、低温および高温特性、耐水性などに優れ、さらに熱可塑性で成形加工が容易であるため、自動車部品、電気・電

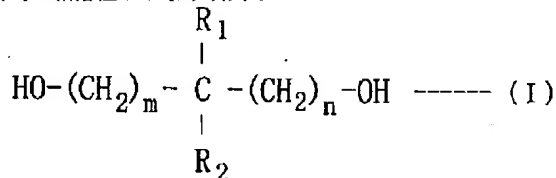
子部品、繊維およびフィルムなどに用途を拡大している。

【0003】しかし、ポリエステルブロック共重合体は、これに柔軟な特性を付与しようとする場合には、重合反応性が低下して製造がむずかしくなるとともに、結晶化しにくくなるため、成形性が低下するという不具合があった。かかる欠点を解消するために、ある程度硬いポリエステルブロック共重合体に可塑剤を添加することによって、柔軟で成形性の良い樹脂組成物を得る試みがされているが、この方法では成形時に可塑剤が気化するため、この気化した可塑剤による金型汚れや成形品外観不良、さらには成形品表面への可塑剤のしみだしなどの好ましくない問題が発生する。

【0004】そこで、ポリエステルブロック共重合体に、柔軟な他の熱可塑性エラストマを配合することにより、柔軟な熱可塑性エラストマ組成物を得ることが試みられており、例えば特公昭52-786号公報には、熱可塑性ポリエステルブロック共重合体と熱可塑性ポリウレタンエラストマとの組成物が、また特開平8-3427号公報には、熱可塑性ポリエステルブロック共重合体とポリカーボネート型熱可塑性ポリウレタンエラストマとの組成物が、それぞれ開示されている。さらに、特開平8-53616号公報には、特定の化学構造を有する熱可塑性ポリウレタンとポリエステル系樹脂からなる高硬度の樹脂組成物が開示されている。

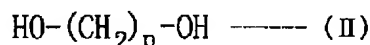
【0005】しかるに、上記特公昭52-786号公報に開示された組成物は、確かに耐沸水性や耐熱エージング性の向上した組成物ではあるが、熔融配合時の相溶性が不十分なため、押出機などで熔融配合する際に、ダイから出てきたガットのバラス効果が大きかったり、曳糸性が悪かったりして、ガットを安定して曳くことができず、カッターでベレット化することが困難であり、特にポリエステルブロック共重合体に対する熱可塑性ポリウレタンエラストマの配合量が多くなると、その傾向が強くなるという問題があった。

【0006】また、上記特開平8-3427号公報に開示された組成物は、熔融配合時の相溶性がかなり改良さ*



(上記式(I)において、R₁はメチル基またはエチル基を示し、R₂は水素原子または炭素数1~4の炭化水素基を示す。また、mとnは1~6の整数を示す。)

【化4】



(上記式(II)において、pは2~12の整数を示

*れて、ガットを曳くことができるレベルにまで達し、その樹脂組成物は接着性に優れているが、それでもなお熔融配合時の相溶性が不十分であるため、組成物は強度や耐屈曲疲労性に劣り、柔軟性と強度や耐屈曲疲労性を兼ね備えたものは得られていない。

【0007】さらに、特開平8-53616号公報に開示された組成物は、ポリエステル系樹脂としてポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートを使用した高硬度の樹脂組成物であって、柔軟であるとはいえない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0009】したがって、本発明の目的は、柔軟で強度が高く、耐屈曲疲労性に優れ、射出成形や押出成形をはじめカレンダー加工などにも適した熱可塑性エラストマ組成物を提供することにある。

【0010】

20 【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる高融点結晶性重合体セグメント(A)と、主として脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなる低融点重合体セグメント(B)とを主たる構成成分とするポリエステルブロック共重合体(X)5~95重量部、および下記一般式(I)で表される分枝飽和脂肪族ジオール(a)と、下記一般式(II)で表される直鎖飽和脂肪族ジオール(b)と、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)とからなるポリエステルポリオール(C)と、有機ジイソシアネート化合物(d)と、鎖伸長剤(e)とから得られる熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)95~5重量部を配合してなることを特徴とする。

【0011】

【化3】

※す。)なお、本発明の熱可塑性エラストマ組成物においては下記(1)~(10)が好ましい条件であり、これらの条件を適用することによって、さらに優れた効果の取得を期待することができる。

【0012】(1)前記ポリエステルブロック共重合体(X)20~80重量部、および前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)80~20重量部を配合してなる

※50

こと。

【0013】(2) 前記ポリエステルブロック共重合体(X)の構成成分である高融点結晶性重合体セグメント(A)が、ポリブチレンテレフタレート単位からなること。

【0014】(3) 前記ポリエステルブロック共重合体(X)の構成成分である低融点重合体セグメント(B)が、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール単位からなること。

【0015】(4) 前記ポリエステルブロック共重合体(X)における低融点重合体セグメント(B)の共重合量が40~85重量%であること。

【0016】(5) 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)におけるポリエステルポリオール(C)が、1分子中に水酸基を3個以上有する低分子量ポリオールから誘導される単位を含有すること。

【0017】(6) 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分である前記一般式(I)で表される分枝飽和脂肪族ジオール(a)が、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールまたは2-メチル-1, 8-オクタンジオールであること。

【0018】(7) 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分である前記一般式(II)で表される直鎖飽和脂肪族ジオール(b)が、1, 4-ブタンジオールまたは1, 9-ノナンジオールであること。

【0019】(8) 前記ポリエステルポリオール(C)の構成成分であるジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)が、アジピン酸またはそのエステル形成性誘導体および/またはイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体であること。

【0020】(9) 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)における有機ジイソシアネート化合物(d)が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートであること。

【0021】(10) 前記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)における鎖伸長剤(e)が、1, 4-ブタンジオールであること。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0023】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成するポリエステルブロック共重合体(X)の高融点結晶性重合体セグメント(A)は、主として結晶性芳香族ポリエステル単位からなる。ここでいう結晶性芳香族ポリエステル単位は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールとから形成されるポリエステルであり、好ましくはテレフタル酸またはジメチルテレフタレートと1, 4-ブタンジオールとから誘導されるポリブチレンテレフタレートであるが、この他にイソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニ

ル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、あるいはこれらのエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分と、分子量300以下のジオール、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環式ジオール、キシリレングリコール、ビス(p-ヒドロキシ)ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(2-ヒドロキシ)フェニル]スルホン、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-p-クオターフェニルなどの芳香族ジオールなどから誘導されるポリエステル、あるいはこれらのジカルボン酸成分およびジオール成分を2種以上併用した共重合ポリエステルであっても良い。また、3官能以上の多官能カルボン酸成分、多官能オキシ酸成分および多官能ヒドロキシ成分などを5モル%以下の範囲で共重合することも可能である。

【0024】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成するポリエステルブロック共重合体(X)の低融点重合体セグメント(B)は、主として脂肪族ポリエーテル単位および/または脂肪族ポリエステル単位からなるが、脂肪族ポリエーテルとしては、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加重合体、エチレンオキシドとテトラヒドロフランの共重合体などが挙げられる。また、脂肪族ポリエステルとしては、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリε-ナントラクトン、ポリカプリロラクトン、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが挙げられる。これらの脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステルのなかでも、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性特性の点から、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールのエチレンオキシド付加物、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンアジペートなどが好ましく、特にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが好ましい。また、これらの低融点重合体セグメントの数平均分子量としては共重合された状態において300~6000程度であることが好ましい。

【0025】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成するポリエステルブロック共重合体(X)における低融点重合体セグメント(B)の共重合量は、好ましくは2

0～85重量%、更に好ましくは40～85重量%である。

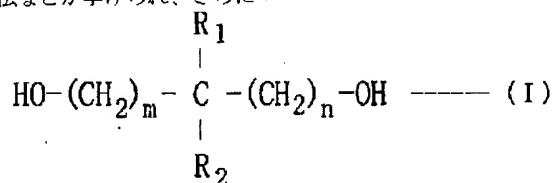
【0026】本発明に用いられるポリエステルブロック共重合体(X)は公知の方法で製造することができる。例えば、ジカルボン酸の低級アルコールジエステル、過剰量の低分子量グリコール、および低融点重合体セグメント成分を触媒の存在下エステル交換反応せしめ、得られる反応生成物を重縮合する方法、あるいはジカルボン酸と過剰量のグリコールおよび低融点重合体セグメント成分を触媒の存在下エステル化反応せしめ、得られる反

*ポリ(ε-カプロラクトン)を低融点重合体セグメントに用いる場合には、高融点結晶性セグメントにε-カプロラクトンモノマを付加反応させる方法も適用することができ、これらのいずれの方法をとってもよい。

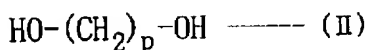
【0027】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)は、下記一般式(I)で表される分枝飽和脂肪族ジオール(a)と、下記一般式(II)で表される直鎖飽和脂肪族ジオール(b)と、ジカルボン酸またはその誘導体(c)とからなるポリエステルポリオール(C)と、有機ジイソシアネート化合物(d)および鎖伸長剤(e)を反応することにより得られるポリマである。

【0028】

【化5】



【化6】



本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いるポリエステルポリオール(C)を構成する上記一般式(I)の分枝飽和脂肪族ジオール(a)の具体例としては、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-エチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 8-オクタンジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、および3-メチル-3-エチル-1, 5-ペンタンジオールなどを挙げることができるが、特に3-メチル-1, 5-ペンタンジオールおよび2-メチル-1, 8-オクタンジオールが好ましい。

【0029】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いるポリエステルポリオール(C)を構成する上記一般式(I)の直鎖飽和脂肪族ジオール(b)の具体例としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオールなどを挙げることができる。これらの中でも1, 4-ブタンジオールまたは1, 9-ノナンジオールが好ましい。

【0030】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成

※する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いるポリエステルポリオール(C)を構成するジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの飽和脂環族ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などを挙げることができるが、特にアジピン酸またはそのエステル形成性誘導体および/またはイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0031】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いるポリエステルポリオール(C)は、1分子中に水酸基を3個以上有する低分子量ポリオールから誘導される単位を含有してもよい。このような低分子量ポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトールなどを挙げることができる。

【0032】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いるポリエステルポリオール(C)は、上述の分枝飽和脂肪族ジオール(a)と、上述の直鎖飽和脂肪族ジオール(b)と、上述のジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体(c)とを用いて、従来公知の直接エステル化反応やエステル交換反応などによって重縮合させることにより製造される。このようにして得られるポリエステルポリオール(C)の数平均分子量は、600～7000程度の範囲が好ましい。

【0033】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いる有機イソシアネート化合物(d)としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環式ジイソシアネートを挙げることができるが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。

【0034】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)に用いる鎖伸長剤(e)としては、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、芳香族ジオールなどが用いられ、具体例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、および1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼンなどのジオール類を挙げることができる。これらの中でも炭素数2~9の脂肪族ジオールを用いるのが好ましく、中でも1,4-ブタンジオールがより好ましい。

【0035】本発明の熱可塑性エラストマ組成物を形成する熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)は、上記ポリエステルポリオール(C)と、上記有機イソシアネート化合物(d)および上記鎖伸長剤(e)とから得られるが、これらを使用して、熔融重合、溶液重合などの公知のウレタン化反応技術を適用し、プレポリマ法、ワンショット法などのいずれも製造することができる。

【0036】本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、上記ポリエステルブロック共重合体(X)5~95重量部、好ましくは10~90重量部、さらに好ましくは20~80重量部と、上記熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)95~5重量部、好ましくは90~10重量部、さらに好ましくは80~20重量部を配合してなるものである。ここで、ポリエステルブロック共重合体(X)の配合量が5重量部に満たない場合は、得られる熱可塑性エラストマ組成物の強度が低く耐屈曲疲労性も不十分であり、また熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)の配合量が5重量部に満たない場合は、柔軟性と耐屈曲疲労性が不十分であるため、いずれの場合も好ましくない。

【0037】本発明の熱可塑性エラストマ組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、例えばポリエステルブロック共重合体(X)と熱可塑性ポリウレタンエ

ラストマ(Y)を配合した原料を、スクリュウ型押出機に供給し熔融混練する方法、およびスクリュウ型押出機にまずポリエステルブロック共重合体(X)を供給して熔融し、さらに他の供給口より熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)を供給混練する方法などを適宜採用することができる。

【0038】また本発明の熱可塑性エラストマ組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系、芳香族アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系などの耐光剤、エポキシ化合物やイソシアネート化合物などの増粘剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの紫外線遮断剤、ガラス繊維やカーボンファイバー、チタン酸カリウムファイバーなどの補強剤、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスビーズなどの充填剤、タルクなどの核剤、難燃剤などを任意に含有せしめることができる。

【0039】本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、柔軟で強度が高く、耐屈曲疲労性に優れ、射出成形や押出成形をはじめ、カレンダー加工などにも適している。したがって、本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、各種パッキン類、キーパッド、各種ブーツ、グリップ類、ワイヤーコーティング、ホース、チューブなどの用途に極めて有用である。また、ポリエステル製をはじめとする基布に、本発明の熱可塑性エラストマ組成物を貼り合わせた積層体としても有用である。

【0040】

【実施例】以下に実施例によって本発明の効果を説明する。なお、実施例中の%および部とは、ことわりのない限りすべて重量基準である。また、参考例中に示される物性は次のように測定した。

【0041】[融点] 差動走査熱量計(Du Pont 社製DSC-910型)を使用して、窒素ガス雰囲気下、10℃/分の昇温速度で加熱した時の融解ピークの頂上温度を測定した。

【0042】[熔融粘度指数(MFR値)] ASTM D1238に従って、温度220℃、荷重2160gで測定した。

【0043】[硬度(デュロメーターDスケールおよびAスケール)] ASTM D2240に従って測定した。

【0044】[引張物性] JIS K7113に従って測定した。試験片としては射出成形によって得た2号試験片を使用した。

【0045】[耐屈曲疲労性] ASTM D813に準拠して、デマッチャー屈曲疲労試験機を用いて以下の条件で試験し、30万回屈曲後の発生亀裂長さを測定した。試験片:プレス成形した厚さ2mm、幅20mmの試験片を用いた。

屈曲ストローク：22.4mm

屈曲速度：300回/分

測定雰囲気温度：23℃

ヒアス孔：Hタイプ(2.03mm)。

【0046】〔参考例〕

ポリエステルブロック共重合体(X-1)の製造

テレフタル酸234部、1,4-ブタンジオール215部および数平均分子量約2000のポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール723部を、チタンテトラブトキシド2部と共にヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225℃で3時間加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。反応混合物に“イルガノックス”1010(チバガイギー社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤)0.5部を添加した後、245℃に昇温し、次いで50分かけて系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間35分重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングしてペレット化した。

【0047】ポリエステルブロック共重合体(X-2)の製造

テレフタル酸100部、1,4-ブタンジオール110部、テトラブチルチタネート1部を精留塔およびヘリカルリボン型攪拌翼を備えた反応容器に仕込み、190～225℃で加熱して反応水を系外に留出しながらエステル化反応を行なった。その後、反応物を重合缶に移液し、250℃に昇温しつつ、系内の圧力を0.2mmHgの減圧とし、その条件下で2時間重合を行わせた。得られたポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行なって相対粘度1.47、融点225℃のポリブチレンテレフタレートを得た。このポリブチレンテレフタレートとε-カプロラク톤をそれぞれ900g/hr、1700g/hrで、内径30mmφ、L/D=40、中間部と先端部に長さ200mmの混練ユニット*

*を有するスクリューを備えた単軸押し出し機の最後部供給口に供給し、シリンダー中間部の設定温度を240℃、スクリュー回転数30rpmで付加重合反応を行なった。次に、ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングを行なってペレット化した。このペレット100部、トリフェニルホスフィン0.1部を内径30mmφ、L/D=40でフルフライトスクリューを備えたベント付き単軸押出機を使用して、ベント口の真空度10mmHg、押出温度200℃、スクリュー回転数60rpmで混練し、脱ε-カプロラク톤と触媒失活を行ない、ダイスからポリマを水中にストランド状で吐出し、カッティングしてペレット化した。¹H-NMR分析の結果ポリカプロラク톤からなるセグメントの共重合量は55重量%であった。

【0048】ポリエステルブロック共重合体(X-3)の製造

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸80モル%、イソフタル酸20モル%、ジオール成分として1,4-ブタンジオールを使用し、ジカルボン酸成分に対して0.05重量%のテトラチタンブトキシドで重合したポリブチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体170部と、アジピン酸、1,4-ブタンジオール、アジピン酸に対して0.05重量%のテトラチタンブトキシドを用いて重合したポリブチレンアジベート330部とを、窒素雰囲気下、250℃で30分間溶融混合後、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体とポリブチレンアジベートとの合計量に対して0.1重量%のリン酸を添加した。得られたポリマを水中にストランド状に吐出し、カッティングしてペレット化した。

【0049】表1に上記で得られたポリマ(X-1)、(X-2)、(X-3)の組成と物性を示す。

【0050】

【表1】

略記号	高融点結晶性重合体セグメント			低融点重合体セグメント		ポリエステルブロック共重合体の物性		
	使用したグリコール	ジカルボン酸成分の組成(モル%)		脂肪族ポリエーテルまたはポリエステル単位の種類	低融点重合体セグメントの共重合量(重量%)	融点(℃)	MFR(g/10分)	ショア硬度D
		TPA	IPA					
X-1	1,4-BDO	100	0	PTMG-2000	77	170	18	32
X-2	"	100	0	PCL	55	192	21	45
X-3	"	80	20	PBA	66	183	20	40

1,4-BDO：1,4-ブタンジオール

PTMG：ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール

PCL：ポリカプロラク톤

PBA：ポリブチレンアジベート

(末尾につけた数字はいずれも数平均分子量を表す。)

熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造

表2に示したポリエステルポリオール(C-1)、(C※50 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応さ

※-2)、(C-3)と、1,4-ブタンジオールと、

せて、3種類の熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y- * 【0051】

1)、(Y-2)、(Y-3)を製造した。 * 【表2】

略記号	熱可塑性ポリウレタンエラストマの製造に使用したポリエステルポリオール						
	ジオール成分				ジカルボン酸成分の組成 (モル%)		ポリエステルポリ オールの 分子量
	分枝飽和脂肪族ジオール	直鎖飽和脂肪族 ジオール	ジオール成分の 組成(モル%)				
			分枝	直鎖	アジピン酸	イソフタル酸	
Y-1	3-メチル-1, 5-ペンタンジオール	1, 4-BDO	80	20	100	0	2000
Y-2	2-メチル-1, 8-オクタンジオール	1, 9-NDO	70	30	100	0	3000
Y-3	〃	〃	20	80	20	80	3000

1, 4-BDO: 1, 4-ブタンジオール

1, 9-NDO: 1, 9-ノナンジオール

〔実施例1～6〕参考例で得られたポリエステルブロッ
ク共重合体(X-1)に、熱可塑性ポリウレタンエラスト
マ(Y-1)、(Y-2)、(Y-3)を、表3に示 20
すような配合比率でドライブレンドし、45mmφのスク
リューを有する二軸押出機を用いて220℃で熔融混
練したのちペレット化した。押出時のガットの状態を観
察した結果を表3に示す。

※【0052】また、このペレットを100℃で5時間乾
燥後、射出成形してJIS K7113の2号試験片を
作成した。さらに、厚さ2mm、幅20mmのプレスシ
ートも作成した。これらの試験片を用いて測定した物性
を表4に示す。

【0053】

※ 【表3】

	略記号	略記号	配合比(重量部)		配合組成物 No.	押し出し時の観察結果	
			X-1	Y-1		ガットの均一性	曳糸性
実施例1	X-1	Y-2	90	10	1	○	○
" 2	"	"	80	20	2	○	○
" 3	"	Y-1	70	30	3	○	○
" 4	"	"	60	40	4	○	○
" 5	"	Y-3	50	50	5	○	○
" 6	"	"	40	60	6	○	○

〔比較例1～4〕参考例で得られたポリエステルブロッ
ク共重合体(X-1)そのものと、熱可塑性ポリウレタ
ンエラストマ(Y-1)、(Y-2)、(Y-3)その 40
もののペレットを100℃で5時間乾燥後、射出成形し
てJIS K7113の2号試験片を作成した。また、★

★厚さ2mm、幅20mmのプレスシートも作成した。こ
れらの試験片を用いて測定した物性を表4に併せて示
す。

【0054】

【表4】

	配合組成物 No.	硬 度		引 張 物 性			耐屈曲疲労性 亀裂成長長さ (mm)
		Dスケール	Aスケール	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	伸度 (%)	
実施例1	1	31	86	21.5	14.2	530	6
" 2	2	29	84	18.7	14.6	670	3
" 3	3	28	81	16.5	13.3	630	2
" 4	4	26	78	14.6	13.4	950	1
" 5	5	30	82	19.8	15.5	930	4
" 6	6	31	84	20.1	14.8	920	6
比較例1	X-1そのもの	32	88	23.0	15.4	450	7
" 2	Y-1そのもの	20	65	7.8	6.1	1600	8
" 3	Y-2そのもの	22	68	8.3	7.5	1800	9
" 4	Y-3そのもの	29	80	18.5	12.8	1500	8

表3と表4の結果から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマ樹脂組成物は、押し出し成形性に優れ、径の太さが均一なガットを曳くことができる。さらに、柔軟でありながら破断強度や破断伸度が大きく、しかも耐屈曲疲労性に優れている。このような特性は、ポリエステルブロック共重合体(X-1)そのもの、あるいは熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y-1)、(Y-2)、(Y-3)そのものでは得られない。

【0055】[比較例5~10] 参考例で得られたポリエステルブロック共重合体(X-1)に、本発明の熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y)とは化学組成が異なるポリブチレンアジペート系、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系熱可塑性ポリウレタンエラストマを、それぞれ表4に示すような配合比率でドライブレンドし、45mmφのスクリューを有する二軸押出機を用いて220℃で溶融混練した。押出時のガットの状態を観察した結果を表5に示す。同時にベレット化することは困難だったので、極度に不均一な径のガットを、後で粉砕機で粉砕した。この粉砕物を100℃で5時間乾燥後、射出成形してJIS K7113の2号試験片を作成した。これらの試験片を用いて測定した引張物性を表6に示す。

【0056】[比較例11] ポリブチレンテレフタレート樹脂と熱可塑性ポリウレタンエラストマ(Y-3) *

*を、表5に示すような配合比率でドライブレンドし、45mmφのスクリューを有する二軸押出機を用いて240℃で溶融混練したのちベレット化した。押出時のガットの状態を観察した結果を表5に併せて示す。

【0057】また、このベレットを120℃で5時間乾燥後、射出成形してJIS K7113の2号試験片を作成した。さらに、厚さ2mm、幅20mmのプレスシートも作成した。これらの試験片を用いて測定した物性を表6に併せて示す。

【0058】[実施例7~9] 参考例で得られたポリエステルブロック共重合体(X-2)あるいは(X-3)に、熱可塑性ウレタンエラストマ(Y-1)、(Y-2)、(Y-3)を、それぞれ表5に示すような配合比率でドライブレンドし、45mmφのスクリューを有する二軸押出機を用いて220℃で溶融混練したのちベレット化した。押出時のガットの状態を観察した結果を表5に併せて示す。

【0059】また、このベレットを100℃で5時間乾燥後、射出成形してJIS K7113の2号試験片を作成した。さらに、厚さ2mm、幅20mmのプレスシートも作成した。これらの試験片を用いて測定した物性を表6に示す。

【0060】

【表5】

	略記号	熱可塑性ポリウレタンエラストマ	配 合 比 (重量部)		配合組成物 No.	押し出し時の観察結果	
			ポリエステル	熱可塑性ポリウレタンエラストマ		ガットの均一性	変色性
比較例 5	X-1	PBA系	20	80	7	×	×
" 6	"	"	50	50	8	×	×
" 7	"	"	80	20	9	×	×
" 8	"	PTMG系	50	50	10	×	×
" 9	"	PCL系	50	50	11	×	×
" 10	"	ポリカーボネート系	50	50	12	×	×
" 11	PBT	Y-3	70	30	13	○	○
実施例 7	X-2	Y-1	40	60	14	○	○
" 8	X-3	Y-2	40	60	15	○	○
" 9	"	Y-3	40	60	16	○	○

PBA: ポリブチレンアジペート、PTMG: ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールPCL: ポリεプロラクトン

【表6】

	配合組成物 No.	硬 度	引 張 物 性			耐屈曲疲労性 亀裂成長長さ (mm)
		Dスケール	弾性率(MPa)	強度(MPa)	伸度(%)	
比較例 5	7	30	21.0	5.2	70	試験せず
" 6	8	29	19.5	4.9	80	"
" 7	9	26	11.4	5.5	90	"
" 8	10	28	16.9	4.2	20	"
" 9	11	26	12.2	4.7	30	"
" 10	12	27	14.6	4.8	50	"
" 11	13	65	290.0	30.5	50	5万回の屈曲で破断
実施例 7	14	36	36.4	14.5	480	3
" 8	15	38	41.7	13.8	350	4
" 9	16	39	40.5	12.0	360	4

表5と表6の結果から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、押出成形性に優れ、径の太さが均一なガットを曳くことができる。さらに、柔軟でありながら破断強度や破断伸度が大きく、しかも耐屈曲疲労性に優れている。

【0061】一方、熱可塑性ポリウレタンエラストマとして、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール系のようなポリエーテル系、あるいはポリブチレンアジペー

* ト系やポリεプロラクトン系のようなポリエステル系熱可塑性ポリウレタンエラストマを使用した樹脂組成物は、押出成形性が不十分でバラス効果が大きく、径の太さが均一なガットを曳くことができない。また、破断強度や破断伸度が小さく、耐屈曲疲労性も劣っていることが明白である。さらに、ポリエステルブロック共重合体(X)のかわりにポリブチレンテレフタレート樹脂を用いた樹脂組成物は、硬くて耐屈曲疲労性に劣るものであ

る。

【0062】[実施例10]日本ロール(株)製8インチ、2本ロールを用い、実施例4で作製したエラストマ組成物4をカレンダー加工したところ、厚さ500 μ mの良好なシートが得られた。また、この圧延の際にポリエステル基布を圧着したところ、柔軟で風合いの良いレザーが得られた。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

ポリエステルブロック共重合体に特定の熱可塑性ポリウレタンエラストマを配合することにより、柔軟で強度が高く、耐屈曲疲労性に優れ、射出成形や押出カレンダー加工などにも適した熱可塑性エラストマ組成物を得ることができる。

【0064】したがって、本発明の熱可塑性エラストマ組成物は、各種バッキン類、キーパッド、各種ブーツ、グリップ類、ワイヤーコーティング、ホース、チューブなどの用途に極めて有用である。